ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG DER ISOPOLYWOLFRAMATIONEN MIT KATIONEN UND PHOSPHORSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Scharner

aus Berlin

D 188

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546516_0083

ÜBER DIE KOMPLEXBILDUNG DER ISOPOLYWOLFRAMATIONEN MIT KATIONEN UND PHOSPHORSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Peter Scharner

aus Berlin

D 188

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1.Gutachter Prof.Dr.K.F. Jahr

2.Gutachter Prof.Dr.W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 25.2.1965

Tag der Promotion: 31. Juli 1965

INHALT

		Seite
I	Einleitung	1
II	Problemstellung	4
III	Zur Chemie der Isopolywolframate	5
	1. Die kristallisierbaren Wolframate	5
	2. Die in wäßrigen Lösungen auftretenden Isopolywolframationen	7
	a. Die Parawolframate	7
	b. Die Pseudometawolframate	10
	c. Das echte Metawolframat	12
IV	Untersuchungen über die Komplexbildung von Isopolywolframaten in Lösung	13
	1. Meßanordnungen	13
	a. Für die konduktometrischen Titrationen	13
	b. Für die potentiometrischen Titrationen	13
	2. Die zur Komplexbildung verwendeten Substanzen und Lösungen	13
	a. Kristallisierte Isopolywolframate	13
	b. Freie Metawolframsäure	14
	c. Angesäuerte Na-Wolframatlösungen	15
	d. Metallsalzlösungen	15
	3. Untersuchungen am Parawolframat(Z)	15
	a. Frisch bereitete Lösungen	16
	b. Gealterte Lösungen	22
	4. Untersuchungen an Parawolframat(A)	23
	5. Untersuchungen am Pseudometawolframat	24
	6. Echtes Metawolframat	26
	7. Metawolframsäure	28
V	Diskussion der Versuchsergebnisse	30
	a. Verhalten der Parawolframat(A)-Lösungen	30
	b. Parawolframat(Z)-Lösungen	34
	c. Rezente Metawolframatlösungen	35
	d. Das Verhalten von sog.echten Metawolframaten und von Metawolframsäure	36
	e. Zum Mechanismus der Komplexbildung in Lösung	37
VI	Zusammenfassung	39
VII	Literaturverzeichnis	41

I. Einleitung.

Die einfachen Säureanionen VO_4^{3-}, MoO_4^{2-} und WO_4^{2-} treten nur in stark alkalischen Lösungen auf. Bei Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration kondensieren diese Vanadat-, Molybdat- und Wolframatanionen zu höhermolekularen komplexen Anionen, den Isopolyanionen. Die Kondensationen verlaufen stufenweise, wobei in der Regel innerhalb eines charakteristischen pH-Bereiches ein nach seiner Molekelgröße wohldefiniertes Kondensationsprodukt in den Lösungen vorwiegt, und nur innerhalb bestimmter enger Grenzen der H^+-Ionenkonzentration ein Übergang in ein höhermolekulares Anion erfolgt. Die Isopolysäuresysteme der genannten Elemente verhalten sich untereinander grundverschieden, Analogieschlüsse von einem Element auf das andere sind meistens nicht möglich.

In Vanadatlösungen treten in Abhängigkeit vom pH Ionen verschiedener Teilchengröße auf; im stark alkalischen Milieu steht das Orthovanadat, VO_4^{3-}, mit dem Hydrogenorthovanadat, HVO_4^{2-}, und dieses wieder mit dem Pyro- oder Divanadat, $V_2O_7^{4-}$, im Gleichgewicht. Im neutralen beziehungsweise sauren Bereich sind die Meta- oder Tetravanadate, $V_4O_{12}^{4-}$, bzw. die Dekavanadate, $V_{10}O_{28}^{6-}$, beständig[1,2].

Im Mo(VI)-System treten in weit größerem Umfange als bei den Vanadaten neben pH-abhängigen Kondensationsvorgängen auch von der Mo(VI)-Konzentration abhängige Polymerisationsvorgänge auf[3,4]. Beim Ansäuern einer verdünnteren MoO_4^{2-}-Lösung bis zur Azidifikation 1,0 (Azidifikation = H^+/MoO_4^{2-}) liegen in diesen Lösungen $HMoO_4^-$-Ionen vor, die sich in konzentrierteren Lösungen zu $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$ polymerisieren[4]. Bei weiterem Ansäuern bis zur Azidifikation 1,14 bildet sich ein Heptamolybdation, $Mo_7O_{24}^{6-}$, wahrscheinlich dadurch, daß sich ein $HMoO_4^-$ unter Kondensation in das vermutlich ringförmig gebaute $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$ einlagert. Dieses Hepta- oder Para-

molybdation ist sehr stabil und auch in sehr verdünnten Lösungen noch beständig. Bei der Azidifikation 1,33 liegt wieder ein Hexamolybdation, $H_2Mo_6O_{21}^{4-}$, vor. Nach weiterem Ansäuern bis zur Azidifikation 1,5 liegen in den Lösungen offenbar mehrere Teilchenarten vor, vermutlich Hexa- und Dodeka- oder Hexa-, Okta- und Dodekamolybdationen in einem Polymerisationsgleichgewicht.

Trotz der zahlreichen bisher durchgeführten Untersuchungen an den eben genannten Systemen bestehen bei diesen noch zahlreiche Unklarheiten. Ihre Aufklärung wird besonders dann erschwert, wenn mehrere Teilchenarten im Gleichgewicht nebeneinander vorhanden sind. Eine neue Möglichkeit bietet die Untersuchung einer Komplexbildung durch die Isopolyanionen in Lösung.

Durch Leitfähigkeitstitrationen wurde von Jahr, Fuchs und Preuss [5,6] gezeigt, daß die orangefarbenen Dekavanadationen in Lösung mit Kationen (Cs^+, Rb^+, Erdalkalien, La^{3+}, Zn^{2+} und Co^{2+}) Komplexverbindungen bilden können. Die Stärke der Komplexbildung hängt dabei vom Ionenradius des hydratisierten Kations und von seiner Ladung ab. Die Tendenz zur Komplexbildung steigt mit der Ladung des Kations. Es wird angenommen, daß das Dekavanadation annähernd kugelförmigen Bau hat und einen Hohlraum besitzt, in den ein hydratisiertes Kation unter Bildung eines Einschlußkomplexes eindringen kann. Das umhüllende Polyanion übt auf das komplexgebundene Kation einen azidifizierenden Einfluß aus; ein Teil der Wasserstoffatome des von dem Kation mitgeführten Hydratwassers wird azid. Es resultieren komplexe Dekavanadationen, die ein Molekül Metallhydroxid bzw. ein Metallation im Innern des $V_{10}O_{28}^{6-}$-Ions enthalten, z.B. $[Me(OH)_2(H_2O)_{n-2}V_{10}O_{28}]^{6-}$ (Me = Erdalkaliion).

Die Neigung zur Bildung von Komplexen besteht nicht nur bei den Dekavanadationen, sondern erstreckt sich auch auf andere Isopolyanionen. Von Thieme [4] wurde beobach-

tet, daß auch Polymolybdationen zur Komplexbildung befähigt sind. Bei Zugabe einiger Tropfen einer Methylrotlösung zu einer sog. Metamolybdatlösung ($1,5\,H^+/1\,MoO_4^{2-}$) färbt sich die rote, da saure Lösung nach ca. einer halben Minute gelb. Die Lösung bleibt auch nach Zugabe von 2 n Schwefelsäure gelb, da der Indikator durch den Einbau in den Hohlraum des Dodekamolybdations in das Anion überführt wird. Erst Phosphorsäure verdrängt den Indikator wieder aus dem Hohlraum unter Bildung des stärker komplexen Dodekamolybdatophosphations. Konduktometrisch und spektralphotometrisch wurde nachgewiesen [4,7], daß in der Lösung ein Dodekamolybdatomethylrotion entsteht.

Durch konduktometrische und potentiometrische Titrationen wurde von M. Dilla [8] gezeigt, daß Molybdatlösungen verschiedener Azidifikation ($1,0 - 1,5\,H^+/MoO_4^{2-}$) mit zwei- und dreiwertigen Kationen sowie mit Orthotellursäure Komplexe bilden. Die Stabilitäten der mit zweiwertigen Kationen gebildeten Komplexe ist dabei gering. Die größere Beständigkeit der mit dreiwertigen Ionen, besonders mit Al^{3+}, gebildeten Komplexe beruht nicht nur auf der größeren Ladung des komplexbildenden Kations, sondern sie wird wesentlich durch den Ionenradius beeinflußt. Auch die fast nicht dissoziierende Orthotellursäure ergibt mit Polymolybdationen äußerst stabile Komplexverbindungen, da der Ionenradius des Te^{6+} praktisch dem des Al^{3+} entspricht. Mit zunehmender Konzentration an $Te(OH)_6$ entstehen in Lösungen der Azidifikation 1,0 - 1,14 nacheinander ein Tellur-1:12-, -1:7- und -1:6-Molybdat; bei der Azidifikation 1,33 bildet sich zuerst der 1:7-, dann der 1:6-Komplex. Bei Titrationen mit Al^{3+}-Salzlösungen entstehen erst ein Al-1:7-, dann ein -1:6-Molybdat.[7,8]

Durch konduktometrische Titrationen von sauren Molybdatlösungen ($1,5\,H^+/MoO_4^{2-}$) mit freier Phosphorsäure läßt sich nachweisen, daß sich unter H^+-Verbrauch ein Phosphor-1:12-Molybdat bildet, das als Einschlußverbin-

dung mit einem Phosphation in einem hohlkugelförmigen Dodekamolybdation gedeutet wird und das erst in stärker saurer Lösung unter Kondensation in das bekannte Dodekamolybdatophosphat übergeht [7].

II. Problemstellung.

In Weiterführung der Untersuchungen über die Komplexbildung von Dekavanadat- und Polymolybdationen mit Kationen soll in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe von Leitfähigkeitstitrationen untersucht werden, ob und welche Isopolywolframationen befähigt sind, in Lösung mit 1-, 2- und 3-wertigen Kationen Komplexe zu bilden und in welchem Verhältnis sich dabei der Komplexbildner mit dem Polywolframation verbindet.

Die Leitfähigkeit einer Lösung hängt im wesentlichen von der Zahl, der Ladung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ab. Da die Wanderungsgeschwindigkeit nur für H^+- und OH^--Ionen extreme Werte hat, zeigt die Leitfähigkeitstitration also Änderungen der Zahl und der Ladung der in der Lösung vorhandenen Ionen sowie die Bildung von H^+-Ionen (bzw. im alkalischen Bereich von OH^--Ionen) an.

Um die Deutung der Meßergebnisse übersichtlicher zu gestalten, sollen neben konduktometrischen auch potentiometrische Titrationen durchgeführt werden. Zuvor soll im folgenden Abschnitt ein kurzer Überblick über die verschiedenen bisher bekannten Isopolywolframate, über ihren Existenzbereich, ihren Kondensationsgrad sowie ihre Reaktionen gegeben werden.

III. Chemie der Isopolywolframate.

1. Die kristallisierbaren Wolframate.

Aus wäßrigen Lösungen lassen sich in Abhängigkeit vom pH drei Verbindungstypen kristallin darstellen:

1. die Monowolframate mit einem Base:Säure-Verhältnis $Me^{I}_2O:WO_3 = 1:1$,
2. die Parawolframate mit dem Base:Säure-Verhältnis $Me^{I}_2O:WO_3 = 5:12$ oder $1:2,4$ und
3. die echten Metawolframate mit dem Verhältnis $Me^{I}_2O:WO_3 = 3:12$ oder $1:4$.

Die Monowolframate, $Me^{I}_2WO_4 \cdot aq$, kristallisieren aus Lösungen, deren pH oberhalb 8 liegt. Beim Ansäuern einer Na_2WO_4-Lösung mit Mineralsäure bis zum Verhältnis $H^+:WO_4^{2-} = 7:6 = 1,167$ kristallisiert das Na-Parawolframat, $5\,Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$, das von den bekannten Na-Wolframaten das am schwersten lösliche Salz ist. Das kristallisierte Parawolframat enthält nach Lindqvist[9], der seine Struktur röntgenographisch aufklärte, im Molekül zwölf W-Atome. Jedes W-Atom steht in der Mitte eines Oktaeders, umgeben von sechs O-Atomen. Das Molekül baut sich aus vier Baugruppen von je drei WO_6-Oktaedern auf, die durch gemeinsame Kanten oder Ecken miteinander verbunden sind. Je zwei der vier Triwolframatgruppen haben die gleiche Anordnung ihrer WO_6-Oktaeder: in der ersten Gruppe sind die drei Oktaeder kettenförmig so aneinander gebunden, daß jedes von ihnen mit dem folgenden eine Kante gemeinsam hat; in der zweiten Gruppe bilden die drei Oktaeder einen Ring, in dem jedes Oktaeder mit seinen beiden Nachbarn zwei gemeinsame Kanten hat und in dem ein O-Atom allen drei Oktaedern gemeinsam ist (Abb.1). An den O-Atomen, die drei W-Atome miteinander verbinden, soll nach Freedman[10] jeweils ein Wasserstoffatom gebunden sein, sodaß man für das kristallisierte Parawolframation, das zehn solcher dreifach gebundenen O-Atome enthält, die Zusammensetzung $(H_{10}W_{12}O_{46})^{10-}$ erhält. Dies wurde von

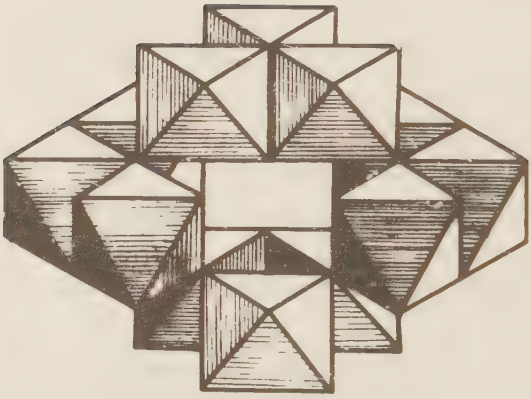

Abbildung 1

Jahr und Reich[11] durch Untersuchungen über den thermischen Abbau des Na-Parawolframats bestätigt; im Na-Parawolframat sind fünf Moleküle Wasser als Konstitutionswasser gebunden.

Bei weiterem Ansäuern einer Na_2WO_4-Lösung bis zum Verhältnis $H^+ : WO_4^{2-} = 9:6 = 1,5$ erhält man Lösungen, aus denen die "echten" Metawolframate kristallisieren. Diese kristallisieren allerdings nur aus stark gealterten Lösungen. Kurze Zeit nach dem Ansäuern enthalten die Lösungen instabile Zwischenprodukte. Souchay[12] hat aus solchen Lösungen durch Fällung mit Ba^{2+}- oder K^+-Ionen die Pseudometawolframate isoliert. Die festen Pseudometawolframate, deren Base : Säure-Verhältnis dem der echten Metawolframate entspricht, zeigen röntgenographisch keine Linien, sondern nur verwaschene Schwärzungsringe an den Stellen, an denen bei den echten Metawolframaten eine Häufung der Interferenzen auftritt. Daraus schließen Jahr und Dehmlow[13], daß die festen Pseudometawolframate eine röntgenamorphe Phase darstellen und als Vorordnungszustand der echten Metawolframate angesehen werden müssen.

Die echten Metawolframate werden allgemein wegen ihrer großen Löslichkeit in Wasser und der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Reinigung nicht durch Ansäuern einer Na_2WO_4-Lösung mit der berechneten Menge Mineralsäure, sondern durch Sättigen einer siedenden Na_2WO_4-Lösung mit gelber Wolframsäure dargestellt [14,15]. Auch die freie Metawolframsäure läßt sich kristallin darstellen.

Das Metawolframation[16,17,18] besteht aus zwölf W-Atomen; jedes W-Atom steht in der Mitte eines Oktaeders, umgeben von sechs O-Atomen. Auch hier erkennt man wie beim Parawolframat vier Triwolframatgruppen (Abb. 2), die aber untereinander völlig gleichwertig sind (Triwolframat-Ringe). Jedes WO_6-Oktaeder besitzt zwei gemeinsame Kanten mit zwei Nachbarn. Die Berührung von Trikonfiguration zu Trikonfiguration erfolgt über gemeinsame Ecken[16] oder Kanten[19].

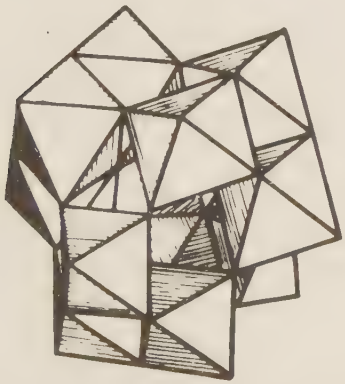

Abbildung 2

2. Die in wäßrigen Lösungen auftretenden Isopolywolframationen.

a. Die Parawolframate.

Bei Zugabe von Mineralsäure zu einer Na_2WO_4-Lösung entsteht bei dem Verhältnis $7\,H^+ / 6\,WO_4^{2-}$ als primäres Reaktionsprodukt das äußerst reaktionsfähige Parawolframat(A)[20], $(HW_6O_{21}\cdot aq)^{5-\ x)}$. Das Parawolframat(A) wird durch OH^--Ionen sofort zum Monowolframat abgebaut, nimmt

x) Über den Konstitutionswassergehalt aq können keine Angaben gemacht werden.

bei weiterer Säurezugabe augenblicklich 2 H^+-Ionen auf und reagiert wie das Monowolframat mit Undekawolframatosilikat unter Bildung von Dodekawolframatosilikat, das polarographisch nachgewiesen werden kann[12]:

$$[SiW_{11}O_{39}\cdot aq]^{8-} + [WO_4]^{2-} + 6\ H^+ \rightleftharpoons [SiW_{12}O_{40}\cdot aq]^{4-} + 3H_2O.$$

Mit H_2O_2 reagiert es momentan unter gleichzeitiger Bildung von H^+-Ionen, die titriert werden können:

$$[HW_6O_{21}\cdot aq]^{5-} + 12\ H_2O_2 \rightleftharpoons 6\ [HWO_6\cdot aq]^{-} + 9\ H_2O + H^+$$

Im Verlaufe weniger Stunden oder in konzentrierteren Lösungen in wenigen Tagen altert das Parawolframat(A) und geht in ein Parawolframat über, das noch sofort mit OH^-, H^+ und Undekawolframatosilikat, aber nicht mehr mit H_2O_2 reagiert[20]. Dieses Parawolframation wird zweckmäßig als Parawolframat(B) bezeichnet. Es steht wiederum mit dem Parawolframat(Z) im Gleichgewicht, wobei letzteres als das Ion betrachtet wird, das dem kristallisierten Parawolframat zugrunde liegt [12,21]. Parawolframat(Z) reagiert nicht mehr mit Undekawolframatosilikat und wird als einziges Parawolframat durch Sr^{2+}-Ionen gefällt. Durch OH^--Ionen wird es nur langsam und bei größerem Überschuß abgebaut.

Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Parawolframat(B) und Parawolframat(Z) zu 45% (B) und 55% (Z) benötigt nach Souchay[12], der die Gleichgewichtseinstellung polarographisch mit Hilfe der Reaktion mit Undekawolframatosilikat untersuchte, 24 Tage, während sich das Gleichgewicht nach J a h r und K u b e n s[22], die dieses analytisch mit Hilfe der Fällbarkeit des Parawolframat(Z) durch Sr^{2+}-Ionen untersuchten, erst nach ca. 50 Tagen eingestellt hat.

Obwohl das Na-Parawolframat aus schwach saurem Milieu auskristallisiert (pH ca.6-7), reagieren frisch bereitete Lösungen des Salzes, die das Parawolframat(Z) enthalten sollen, schwach alkalisch. So beobachtete E w a l d[20], daß der pH-Wert einer frisch bereiteten, an WO_3 0,033 molaren Lösung 7,87 betrug; beim Stehen wurde die Lösung

saurer, nach einstündigem Stehen bei 50° lag das pH bei 6,33.

In Parawolframatlösungen findet neben den erwähnten Übergängen Parawolframat(A) $\longrightarrow$ Parawolframat(B) und Parawolframat(B) $\rightleftharpoons$ Parawolframat(Z) noch eine weitere Umwandlung statt. Beim Altern oder schneller beim Kochen dieser Lösungen tritt Aufspaltung in Mono- und "echtes" Metawolframat ein entsprechend der Gleichung[22,23]:

$$\underset{\text{Parawolframat}}{9\ (5Me^{I}_{2}O\cdot 12WO_3)} \longrightarrow 24\ Me_2WO_4 + \underset{\text{Metawolframat}}{7\ (3Me^{I}_{2}O\cdot 12WO_3)}$$

Die Aufspaltungsprodukte konnten unter Verwendung analytischer Methoden identifiziert werden; das Bariumsalz der Metawolframsäure ist im Gegensatz zu allen anderen Ba-Wolframaten in Wasser löslich. Gekochte oder bei Raumtemperatur gealterte Lösungen von Parawolframat(A) oder (Z) lassen sich durch Ba^{2+}-Ionen nur noch teilweise fällen. Das Base:Säure-Verhältnis der Ba-Fällungen gealterter Lösungen beträgt $BaO:WO_3$=1:1, entspricht also dem Monowolframat.

Der Polymerisationsgrad des Parawolframat(A) wurde mit Hilfe der Salzkryoskopie und der Dialyse untersucht. Jahr und Hapke[24] fanden bei der kryoskopischen Titration von Na_2WO_4 mit Schwefelsäure in geschmolzenem Glaubersalz bei 32° den direkten Übergang von Monowolframat in ein hexameres Parawolframat(A). Neben den hexameren Teilchen müssen auch dodekamere Teilchen vorhanden sein, denn der mittlere Polymerisationsgrad liegt nicht bei sechs, sondern bei sieben. Der Polymerisationsgrad von rezenten[x] Li-Parawolframatlösungen, der in frisch hergestellten Lösungen bei 7 liegt, steigt innerhalb von 14 Tagen auf 9,4[25]. Es liegen dann bereits 57% des gesamten Wolframatgehaltes als Dodekawolframat vor. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von hexa-

---

x) Die durch Ansäuern von Monowolframatlösungen hergestellten Parawolframatlösungen bezeichnet man als "rezente" Parawolframatlösungen.

merem Parawolframat(A) aus Monowolframat wurde von Sasaki[26] nach der Methode von S i l l é n[27] zu log K = 60,68±0,03 bestimmt.

Bei Messungen im Eutektikum Glaubersalz-Eis bei -1,14° zeigte sich[24], daß das Na-Parawolframat(A), welches sich als Primärprodukt bei der Polymerisation von Monowolframat zu hexameren Anionen bildet, unter dem Einfluß der tieferen Temperatur den Polymerisationsgrad 12 besitzt. Diese dodekameren Teilchen sind sehr labil und wandeln sich bei Raumtemperatur bald vollständig in das stabilere hexamere Parawolframat(A) um.

Über den Lösungszustand des kristallisierten Parawolframat(Z) konnten lange Zeit wegen der Schwerlöslichkeit des Na-Salzes keine Aussagen gemacht werden. Kryoskopische Untersuchungen von J a h r und R e s s e l[25] an Lösungen des kristallisierten Lithiumparawolframates im Eutektikum $LiNO_3 \cdot 3H_2O$-Eis haben für das Parawolframat(Z)-Ion den Polymerisationsgrad 12 ergeben. Auf Grund potentiometrischer Untersuchungen mit einer Strömungsapparatur kommen S c h w a r z e n b a c h und G e i e r[28,29] ebenfalls zum Ergebnis, daß in einer frischen Auflösung des kristallisierten Parawolframates ein einheitliches Dodekawolframat vorliegt.

b. D i e P s e u d o m e t a w o l f r a m a t e.

In Lösungen, die bis zum Verhältnis $H^+ : WO_4^{2-} = 9:6 = 1,5$ mit Mineralsäure angesäuert werden, aus denen also schließlich die echten Metawolframate kristallisieren, entstehen zunächst instabile Zwischenprodukte. Durch spektralphotometrische, konduktometrische[30] und polarographische Messungen[31,32] sowie papierchromatographisch[24] wurde gezeigt, daß zunächst das sog. Metawolframat(A)[22] entsteht, das von G. J a n d e r als stärker saures Parawolframat formuliert wurde.

Aus dem Metawolframat(A) entsteht im Verlaufe einiger Stunden das Pseudometawolframat, das schließlich durch mehrwöchige Alterung oder schneller durch Kochen in das

echte Metawolframat übergeht. Das Pseudometawolframat liegt nach Diffusions- und Dialysemessungen[30,33] in verdünnten Lösungen (bis 0,1 m an WO_3) als hexameres Anion, in konzentrierteren Lösungen als dodekameres Anion vor. Mit Hilfe der Salzkryoskopie wurden von Jahr und Mitarbeitern[22,24] bei Untersuchungen an zehn Tage alten Na-Pseudometawolframatlösungen die gleichen Ergebnisse erhalten. In sechs Tage alten Pseudometawolframatlösungen sind nach G. Jander und Haberecht [23] bereits 35% des gesamten WO_3-Gehaltes als echtes Metawolframat vorhanden. Glemser und Holznagel[34,35] haben die Molekulargewichte von Isopolywolframaten aus der Sedimentationsgeschwindigkeit im Schwerefeld der Ultrazentrifuge ermittelt. Dabei fanden sie für ein "instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung von Metawolframat", das nach dem bisher gesagten dem Metawolframat(A) oder dem Pseudometawolframat entsprechen dürfte , ein einem dodekameren Teilchen entsprechendes Molgewicht von 3130.

Das Pseudometawolframat geht bei längerem Stehen oder beim Kochen in das echte Metawolframat über. Dabei handelt es sich nicht um die Einstellung eines Gleichgewichtes, denn es gelingt nicht, echtes Metawolframat direkt in das Pseudometawolframat umzuwandeln[12]. Mit Hilfe der Löslichkeitsunterschiede der Ba-Salze des echten und des Pseudometawolframates (das Ba-Salz des Pseudometawolframats ist im Gegensatz zu dem des echten Metawolframats schwer löslich) konnte Kubens[22] zeigen, daß eine vollständige, in der Kälte langsamer, beim Kochen schneller verlaufende Umwandlung des Pseudometawolframats in das echte Metawolframat stattfindet. So ließen sich nach 90tägigem Stehen einer Pseudometawolframatlösung bei Raumtemperatur mit $Ba(NO_3)_2$-Lösung nur noch 21% des gesamten WO_3-Gehaltes fällen.

c. Das echte Metawolframat.

Die Bildung des echten Metawolframats wird in sauren Lösungen immer angestrebt, auch dann, wenn noch nicht der Aciditätsgrad des Metawolframats erreicht ist. Das Parawolframat spaltet beim Altern oder Kochen in Mono- und echtes Metawolframat auf. Aus dem Pseudometawolframat entsteht beim Altern ebenfalls das echte Metawolframat. Schon in ganz schwach angesäuerten Monowolframatlösungen ($0,1\,H^+$ pro WO_4^{2-}) ließ sich mit Hilfe von Ba-Fällungen das Vorhandensein geringer Mengen des echten Metawolframats nachweisen[23].

Die echten Metawolframate sind gegen Mineralsäuren wesentlich beständiger als alle anderen Wolframate.So gibt das Na-Metawolframat als einziges Isopolywolframat mit Mineralsäuren auch beim Kochen nicht sofort eine Abscheidung von Wolframsäure. Erst nach längerer Zeit tritt Zersetzung ein. Die freie Metawolframsäure, $H_{10}(H_2W_{12}O_{40})aq$, ist eine starke Säure. Sie besitzt ein Mol Konstitutionswasser. Sechs H-Atome lassen sich in ihr durch Metall ersetzen, die restlichen vier sind nicht ohne weiteres austauschbar[36].

Für die Molekulargröße des echten Metawolframats ergibt sich aus salzkryoskopischen Untersuchungen in der Glaubersalzschmelze[12,22,24], im Eutektikum $LiNO_3 \cdot 3H_2O$-Eis[25] und im Eutektikum KCl-Eis[25] sowie aus Sedimentationsuntersuchungen in der Ultrazentrifuge[34] übereinstimmend der Polymerisationsgrad 12.

IV. Untersuchungen über die Komplexbildung von Isopolywolframaten in Lösung

1. Meßanordnungen

a. Für die konduktometrischen Titrationen

Die Leitfähigkeitstitrationen wurden mit dem direktanzeigenden "Konduktoskop", Type E 165, der Fa. Metrohm durchgeführt. Als Meßzelle diente ein zylindrisches Leitfähigkeitsgefäß von 4,0 cm Durchmesser mit zwei im Abstand von 30 mm angebrachten platinierten Platinelektroden von je 1,7 cm^2 Fläche. Die Titerlösungen wurden mit einer Mikrobürette bzw. mit einer Motorkolbenbürette, Type E 298, der Fa. Metrohm abgemessen; die Spitzen der Büretten waren zu langen Kapillaren ausgezogen, die in die kräftig gerührten Meßlösungen eintauchten. Die vorgelegten Meßlösungen wurden jeweils mit destilliertem Wasser auf 80 ml aufgefüllt. Alle Titrationen wurden im Thermostaten bei 20° durchgeführt.

b. Für potentiometrische Titrationen

Als Meßgerät diente ein Potentiometer der Fa. Knick. Die Eichung des Gerätes wurde mit einer 0,05 m Kaliumbiphthalatlösung (pH 4,0) vorgenommen. Zwischen den einzelnen Messungen wurden die Eichungen wiederholt. Die Titrationen wurden im Thermostaten bei 20° in einem einfachen 150 ml-Becherglas unter Verwendung einer Einstabmeßkette (Glas-Ag/Ag_2SO_4) mit den gleichen Konzentrationen der Meß- und Titerlösungen durchgeführt, die bei den konduktometrischen Titrationen benutzt wurden.

2. Die zur Komplexbildung verwendeten Substanzen und Lösungen

a. Kristallisierte Isopolywolframate

Zur Darstellung des kristallisierten Natriumparawolframats wurde zu einer heiß gesättigten Lösung von $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (p.a.,Merck; 55g/100 ml H_2O) soviel $HClO_4$ gegeben, daß die Lösung einen pH von 6,7 erreicht hatte[37]. Nach einigen Stun-

den kristallisiert das Salz aus; es wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Der Wassergehalt des Salzes wurde als Glühverlust bei 850°, das WO_3 durch Fällung mit Hg(I)-Nitrat und Verglühen zu WO_3 und der Na-Gehalt aus der Differenz zu 100% bestimmt:

79,09% WO_3; 12,22% H_2O; 8,69% Na_2O

$Na_2O : WO_3 = 1 : 2,432$

Zur Herstellung der Na-Parawolframat(Z)-Lösungen wurden genau abgewogene Mengen des Salzes mit der benötigten Wassermenge aufgefüllt und unter Schütteln gelöst. Das Lösen erfolgte bei Raumtemperatur oder zur Beschleunigung des Lösevorganges durch Erwärmen der Lösung auf nicht mehr als 30° im Wasserbad. Wegen der Schwerlöslichkeit des Na-Parawolframates sind hierzu bei einer an WO_3 0,01 m Lösung etwa zehn Minuten notwendig.

Zur Darstellung von Na-Metawolframat[15] wurde eine siedende Na_2WO_4-Lösung so lange mit gelber Wolframsäure gesättigt, bis eine abfiltrierte Probe mit Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab. Die Reaktionslösung wurde filtriert, eingeengt und zur Kristallisation gebracht. Das Na-Metawolframat bildet schwach gelbliche, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle, die an der Luft allmählich verwittern.

Analysenwerte: 86,28% WO_3; 7,98% H_2O; 5,74% Na_2O

$Na_2O : WO_3 = 1 : 4,02$

b. Freie Metawolframsäure

Die freie Metawolframsäure wurde aus dem Na-Salz durch Behandlung mit einem Ionenaustauscher (Permutit RS,H^+-Form) erhalten. Von der Säure wurde nur eine wäßrige Lösung hergestellt, da die feste Substanz für längere Zeit nicht haltbar ist und sich langsam unter Bildung von unlöslichem WO_3-Hydrat zersetzt.

c. Angesäuerte Na-Wolframatlösungen

Lösungen des Parawolframat(A) bzw. des Pseudometawolframats wurden durch Ansäuern von Na_2WO_4-Lösungen mit der berechneten Menge $HClO_4$ (7 H^+ bzw. 9 H^+ pro 6 WO_4^{2-}) unter kräftigem Umschütteln hergestellt.

d. Metallsalzlösungen

Zur Herstellung der Metallsalzlösungen wurden die betreffenden Metallsalze (p.a.;Fa.Merck) genau eingewogen und in destiliertem Wasser gelöst. Der Al-Gehalt der $Al_2(SO_4)_3$-Lösungen wurde gravimetrisch als Oxinat[38] bestimmt. Der Gehalt an zweiwertigen Kationen wurde komplexometrisch [39,40] bestimmt.

3. Untersuchungen am Parawolframat(Z)

Die Abbildung 3 zeigt das Ergebnis der konduktometrischen Titrationen von 1 Tag alten Na-Parawolframat(Z)-Lösungen (25 ml; 0,01 m an WO_3) mit 0,1 molaren LiCl-, NaCl-KCl-, RbCl- und CsCl-Lösungen. Bei der Titration mit Li^+-, Na^+- und K^+-Ionen steigt die Leitfähigkeit streng linear an. Bei Zugabe von RbCl- bzw. CsCl-Lösungen erhält man anfangs schwach durchgekrümmte Leitfähigkeitskurven; mit diesen Kationen findet offensichtlich bereits eine schwache Wechselwirkung statt.

Wie bereits früher erwähnt wurde (s.S.8 und 9), finden in Parawolframatlösungen mehrere zeitabhängige Reaktionen statt: 1. zwischen dem Parawolframat(Z) und dem Parawolframat(B) stellt sich ein Gleichgewicht ein; 2. beim Altern oder Kochen spalten die Parawolframate in Mono- und Metawolframat auf[22]; 3. frisch bereitete Na-Parawolframat(Z)-Lösungen reagieren schwach alkalisch, ihr pH-Wert sinkt beim Stehen[20]. Bei der Titration von Na-Parawolframat(Z)-Lösungen mit Salzlösungen verschiedener zwei- und dreiwertiger Metalle erhält man daher auch in Abhängigkeit vom Alter der untersuchten Parawolframatlösung verschiedenartige, nicht mehr linear verlaufende Kurven.

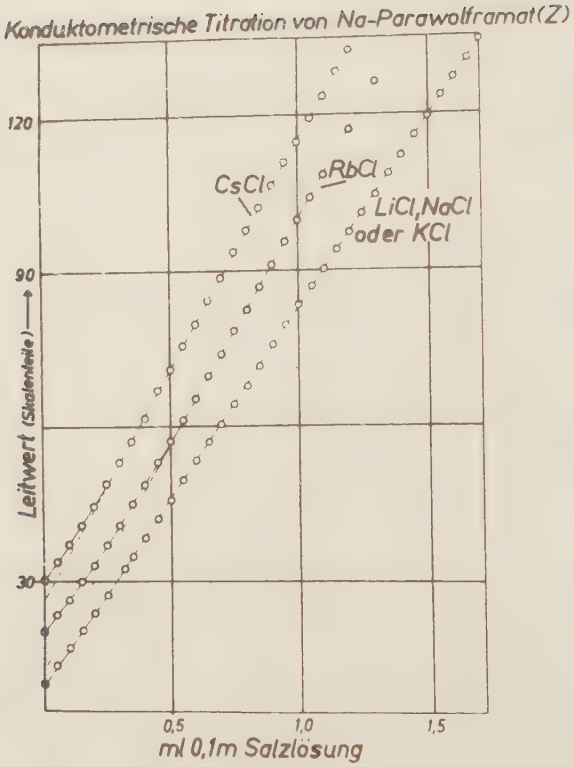

Abbildung 3

a. Frisch bereitete Lösungen

Bei der konduktometrischen Titration einer bei Titrationsbeginn 25 Minuten alten Na-Parawolframat(Z)-Lösung (10 ml; 0,05 m an WO_3) mit 0,1 n $CdSO_4$-Lösung (Abb. 4, Kurve a) erhält man eine anfangs gradlinig ansteigende Leitfähigkeitskurve, die nach Zugabe von ca. 0,6 ml Cd^{2+}-Lösung flacher wird, einen Wendepunkt durchläuft und bei Zugabe von ca. 2,8 ml Cd^{2+}-Lösung in die Überschußgerade einmündet. Für die gleiche, aber 3 Stunden alte Lösung erhält man bei gleicher Empfindlichkeitseinstellung der Meßanordnung einen ähnlichen, jedoch flacheren Kurvenverlauf (Abb.4,Kurve b). Nach 24 Stunden

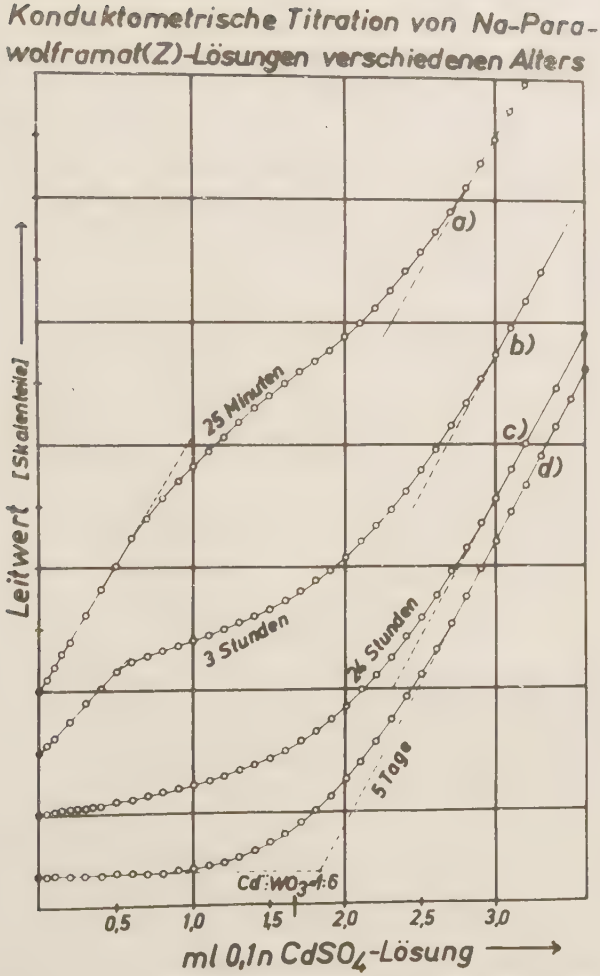

Abbildung 4

(Kurve c) steigt die Leitfähigkeit der Lösung bei Zugabe von Cd^{2+}-Ionen anfangs nur wenig an; von dem stufenförmigen Verlauf der mit 25 Minuten und 3 Stunden alten Lösungen erhaltenen Kurven läßt sich fast nichts mehr erkennen. Die Leitfähigkeit einer 5 Tage alten Parawolframat(Z)-Lösung (Abb.4,Kurve d) bleibt bis zu einem Verbrauch von 0,8 ml $CdSO_4$-Lösung konstant; der Schnittpunkt der beiden

angelegten Geraden liegt bei einem Molverhältnis Cd^{2+} : WO_3 = 1 : 5,5.

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die konduktometrischen Titrationskurven von 25 Minuten und 24 Stunden bzw. von 30 Minuten, 1, 3 und 24 Stunden alten Na-Parawolframat(Z)-Lösungen (25 ml; 0,01 m an WO_3) bei Zugabe von Zn^{2+}- bzw. Al^{3+}-Ionen (Abb. 5). Bei der Titration mit Al^{3+} setzt nach Zugabe von insgesamt 0,85-0,90 ml Al^{3+}-Salzlösung eine Niederschlagsbildung ein.

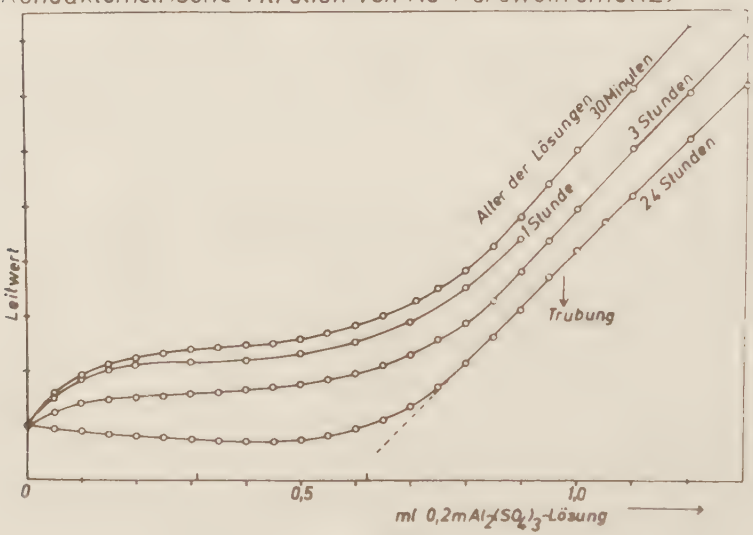

Abbildung 5

Die potentiometrischen Titrationskurven, die von 30 Minuten und 24 Stunden alten Na-Parawolframat(Z)-Lösungen mit Cd^{2+}-Ionen erhalten wurden, zeigt Abbildung 6. Die frisch bereitete, 30 Minuten alte Parawolframat(Z)-Lösung (Kurve a) reagiert schwach alkalisch, der pH-Wert liegt bei 8,3$_4$. Er bleibt jedoch nicht konstant, sondern nimmt beim Stehen der Lösung auch ohne Zugabe von Cd^{2+}-Ionen allmählich ab. Bei Zugabe von Cd^{2+}-Ionen sinkt er rasch ab; auch nach jeder Reagenzzugabe nimmt das pH mit der Zeit ab. Die Meßwerte wurden daher immer nach genau glei-

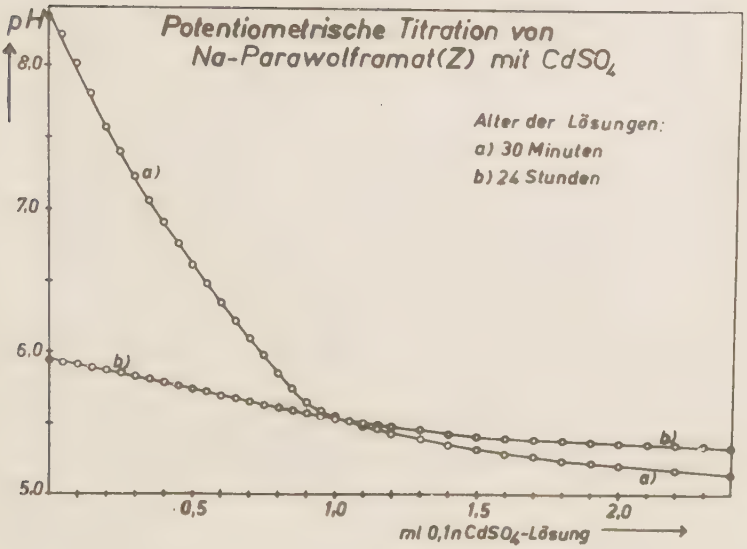

Abbildung 6

chen Zeitintervallen (eine Minute nach der Reagenzzugabe) abgelesen. Erst nach Erreichen von pH 5,6 und nach Verbrauch von ca. 0,9 ml der $CdSO_4$-Lösung bleiben die pH-Werte beim Stehen der Lösung konstant. Bei einem Verbrauch von 0,8 - 0,9 ml $CdSO_4$ - Lösung flacht auch die entsprechende konduktometrische Titrationskurve (Abb.4, Kurve a) ab. Der anfangs nahezu lineare Anstieg der Leitfähigkeitskurven a und b in Abbildung 4 ist daher offensichtlich auf das Freiwerden von H^+-Ionen bei der Titration frischer Parawolframat(Z)-Lösungen zurückzuführen. Der pH-Wert der 24 Stunden alten Parawolframat(Z)-Lösung (Abb. 6, Kurve b), der zu Beginn der Titration bei $5{,}9_5$ lag, nahm bei Zugabe der schwach sauren $CdSO_4$-Lösung, deren pH bei 4,51 lag, nur wenig ab.

Den Verlauf der potentiometrischen Titration von Parawolframat(Z) mit Al^{3+}-Ionen zeigt Abbildung 7. Die 0,2 n $Al_2(SO_4)_3$-Lösung hatte einen pH von 3,18.

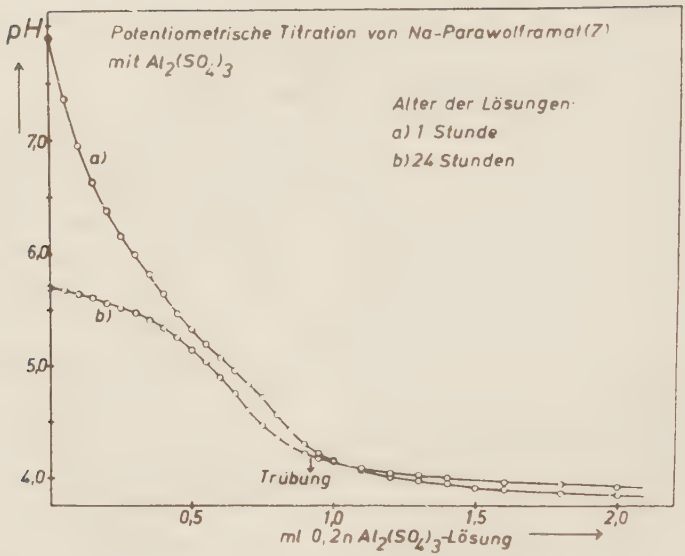

Abbildung 7

Da sich das pH einer frisch bereiteten Na-Parawolframat(Z)-Lösung im Verlaufe von 24 Stunden um ca. zwei pH-Einheiten änderte und von pH 8 auf pH 6 abnahm, untersuchten wir nochmals die Zeitabhängigkeit des pH und der Leitfähigkeit einer an WO_3 0,1 molaren Na-Parawolframat(Z)-Lösung bei 20°C. Das Auflösen erfolgte bei Raumtemperatur. Die Zeitabhängigkeit des pH-Wertes (Abb.8) stimmt gut mit der von Ewald[20] bei Raumtemperatur beobachteten überein. Während der ersten fünf Stunden nach Auflösung nimmt das pH der Lösung rasch von 8,10 auf 5,90 ab; danach sinkt es nur noch ganz langsam etwas weiter ab. Das von Ewald beobachtete Wiederansteigen des pH bei längerem Aufbewahren bei 50° oder bei längerem Kochen dürfte auf die bei diesen höheren Temperaturen bereits schneller einsetzende Aufspaltung des Parawolframats in Mono- und Metawolframat zurückzuführen sein. Entsprechend der Zunahme der H^+-Ionenkonzentration in einer Parawolframat(Z)-Lösung beim Stehen beobachtet man auch eine Zunahme der Leitfähigkeit (Abb. 9), die ebenfalls

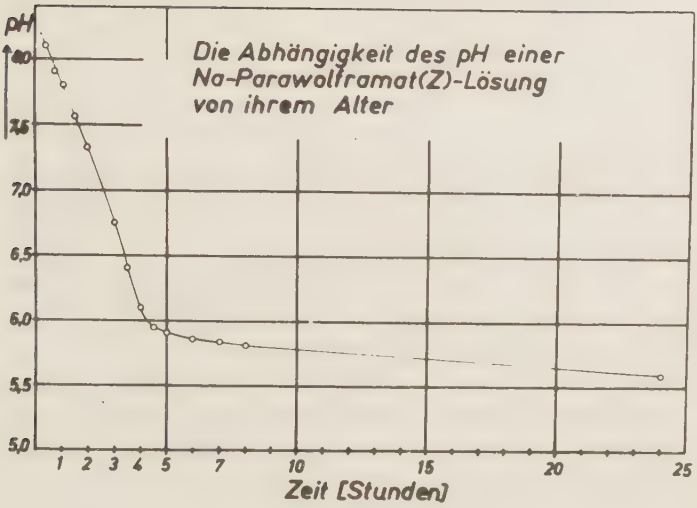

Abbildung 8

Die Leitfähigkeit einer Na-Parawolframat(Z)-Lösung in Abhängigkeit von ihrem Alter

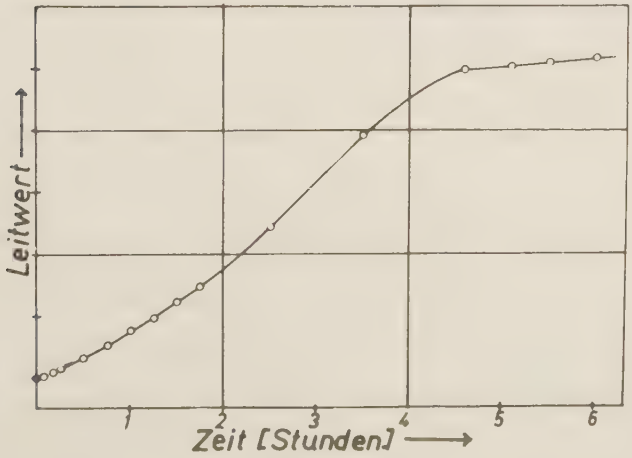

Abbildung 9

nach ca. 5 Stunden einen Grenzwert erreicht und dann nur noch geringfügig steigt. - Das Absinken des pH bzw. die Zunahme der Leitfähigkeit beim Stehen einer frischen

Parawolframat(Z)-Lösung wird offensichtlich durch die Zugabe der schwach sauer reagierenden $CdSO_4$-, $Al_2(SO_4)_3$- oder $ZnSO_4$-Lösungen beschleunigt.

b. Gealterte Lösungen.

Die meisten der Parawolframatsalze sind nur wenig löslich. So entstanden bereits während der Titrationen trotz der geringen WO_3-Konzentrationen mit Ag^+-, Sr^{2+}-, Ba^{2+}-, Al^{3+}-, La^{3+}-, Nd^{3+}- und Yb^{3+}-Ionen Trübungen und Niederschläge. Die konduktometrischen Titrationen von 1 Tag alten Na-Parawolframat(Z)-Lösungen mit Be^{2+}-, Mg^{2+}-, Ca^{2+}-, Al^{3+}-, Cu^{2+}-, Zn^{2+}-, Mn^{2+}- und Co^{2+}-Ionen zeigen alle den gleichen Verlauf, wie er für die Titration mit Cd^{2+}-Ionen in Abbildung 10, Kurve a wiedergegeben wurde. Die Schnittpunkte der angelegten Geraden liegen jeweils etwa bei einem Verhältnis von Metallkation : WO_3 = 1 : 5 bis 1 : 6.

Wie einleitend erwähnt wurde, spalten die Parawolframationen in Lösung beim Altern oder schneller beim Kochen in echtes Metawolframat und Monowolframat auf. Dieser Al-

Konduktometrische Titrationen von Na-Parawolframat(Z)-Lösungen verschiedenen Alters

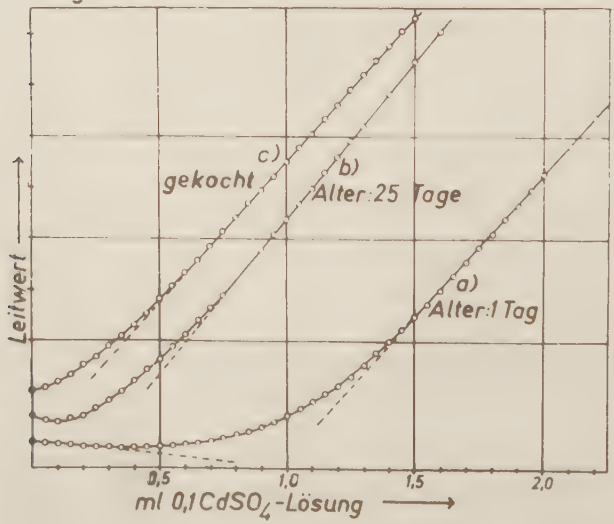

Abbildung 10

terungsvorgang läßt sich auch bei den konduktometrischen Titrationen länger gealterter Parawolframat(Z)-Lösungen mit Metallionen beobachten. Bei Titration einer 25 Tage alten Parawolframat(Z)-Lösung mit Cd^{2+}-Ionen beginnt die Einmündung der Leitfähigkeitskurve in die Überschußgerade bereits bei Zugabe einer wesentlich geringeren Menge an Metallionen als bei einer nur 1 Tag alten Parawolframat(Z)-Lösung (Abb. 10, Kurve b). Das gleiche Verhalten wird auch mit anderen Metallionen beobachtet. Der Kurvenverlauf gleicht dann sehr dem mit Metawolframatlösungen erhaltenen. Noch stärker treten die Veränderungen im Kurvenverlauf bei der Titration einer zwei Stunden unter Rückfluß gekochten Parawolframat(Z)-Lösung in Erscheinung (Abb. 10, Kurve c). Hier ist die Kurve nur noch schwach durchgekrümmt, da die Aufspaltung in Mono- und Metawolframat unter diesen Bedingungen vollständig sein dürfte.

4. Untersuchungen an Parawolframat(A)

Ganz frisch durch Ansäuern mit der berechneten Menge $HClO_4$ bereitete Parawolframat(A)-Lösungen ergeben bei der Titration mit Cd^{2+}-, Co^{2+}-, Al^{3+}-, La^{3+}- und Yb^{3+}-Ionen einen ähnlichen Kurvenverlauf, wie er bei Titrationen von 1 Tag alten Parawolframat(Z)-Lösungen erhalten wurde; mit La^{3+}- und Yb^{3+}-Ionen fallen während der Titrationen Niederschläge aus. Das Parawolframat(A) ist gegenüber H^+-Ionen noch sehr reaktionsfähig. Da die benutzten Schwermetallsalzlösungen zum größten Teil infolge von Hydrolyse sauer reagieren, läßt sich nicht immer sicher entscheiden, ob der mit diesen Ionen erhaltene Kurvenverlauf auf den Einfluß von H^+-Ionen oder die Komplexbildung mit Metallionen zurückzuführen ist. Ein Einfluß von H^+-Ionen scheidet aber sicher bei der Titration mit Sr^{2+}-Ionen aus; Parawolframat(A) wird auch im Gegensatz zum Parawolframat(Z) durch Sr^{2+}-Ionen nicht gefällt. Abbildung 11 zeigt den Verlauf einer konduktometrischen Titration von frisch bereiteter (Alter ca. 25 Minuten)

an WO_3 0,1 molarer Na-Parawolframat(A)-Lösung (5 ml) mit einer 0,1 m $Sr(NO_3)_2$-Lösung. Auch hier liegt der Schnittpunkt der angelegten Geraden etwa bei einem Verbrauch von 1 Sr^{2+} auf 6 WO_3. Bei längerer Alterung verhält sich die Lösung des Parawolframat(A) bei konduktometrischen Titrationen wie eine lange gealterte Lösung des Parawolframat(Z), d.h. der Übergang in die Überschußgerade erfolgt bei der gealterten Lösung früher.

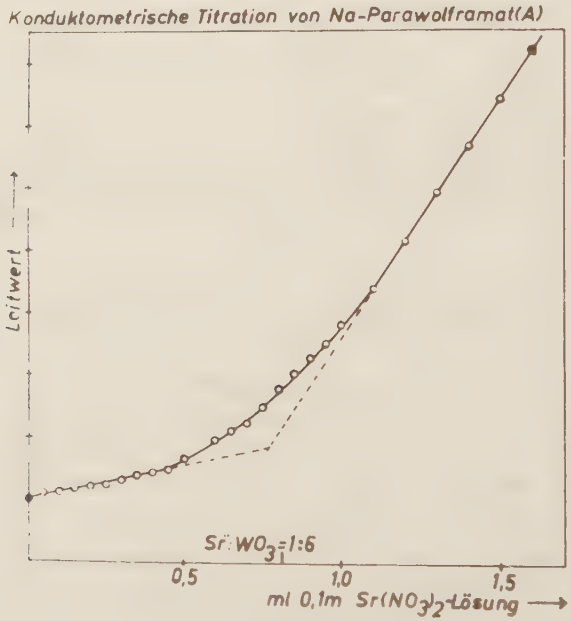

Abbildung 11

5. Untersuchungen am Pseudometawolframat.

Proben der Na-Pseudometawolframatlösungen, die analog den Na-Parawolframat(A)-Lösungen durch Ansäuern von Na_2WO_4-Lösungen mit $HClO_4$ (9 H^+ pro 6 WO_4^{2-}) bereitet wurden, ergaben, dem Verhalten der Pseudometawolframate entsprechend, mit K^+- und Ba^{2+}-Ionen Niederschläge.

Das Pseudometawolframat ist im Gegensatz zu den Parawolframaten nicht zur Komplexbildung mit Kationen fähig. Bei Zugabe von 0,1 n $CdSO_4$-Lösung zu einer 1 Stunde, 24 Stunden oder 22 Tage alten Pseudometawolframatlösung steigt die Leitfähigkeit immer streng linear an.

Bei der Alterung geht das Pseudometawolframat allmählich in echtes Metawolframat über [22]. Dementsprechend läßt sich auch an sehr alten Pseudometawolframatlösungen oder nach dem Kochen eine Komplexbildung erkennen, wie das Beispiel der Titration einer 3 und 220 Tage alten Na-Pseudometawolframatlösung mit 0,1 m $Al_2(SO_4)_3$-Lösung in Abbildung 12 erkennen läßt.

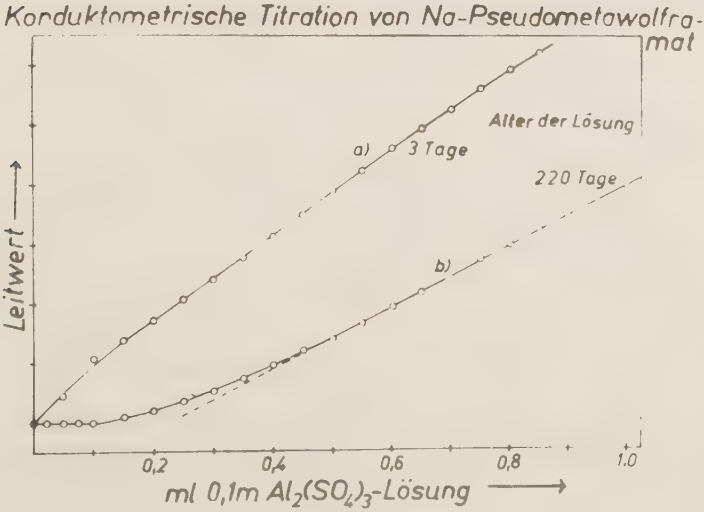

Abbildung 12

Im Gegensatz zum Verhalten gegenüber Metallionen (K^+, Al^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}) können frisch bereitete Pseudometawolframatlösungen (Metawolframat A) offenbar noch mit Phosphorsäure reagieren, wie das Beispiel der Titration einer 45 Minuten alten Lösung (5 ml; 0,1 m an WO_3) mit 0,1 n

H_3PO_4 in Abbildung 13 zeigt. Die Fähigkeit geht nach wenigen Stunden verloren; mit derselben Lösung erhält man nach 20 Stunden bei H_3PO_4-Zugabe bereits einen nahezu linearen Anstieg der Leitfähigkeit.

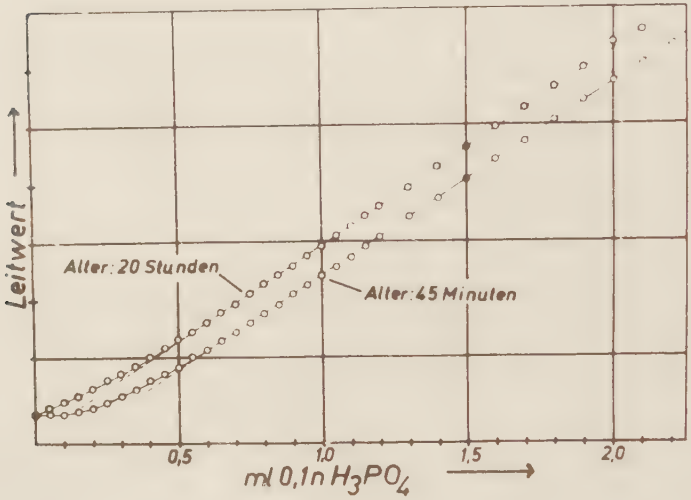

Abbildung 13

6. Echtes Metawolframat.

Bei den konduktometrischen Titrationen von Lösungen des "echten" Metawolframates mit Metallionen läßt sich am besten ein Einfluß der Ionengröße und der Ladung des zur Titration verwendeten Metallions auf die Tendenz zur Komplexbildung mit dem Metawolframat erkennen, da die Metawolframate im Gegensatz zu den anderen Isopolywolframaten in Wasser alle sehr gut löslich sind. Abbildung 14 zeigt den Verlauf konduktometrischer Titrationen von Na-Metawolframat (25 ml einer an WO_3 0,01 m Lösung) mit 0,1 n Erdalkalisalzlösungen (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} Sr^{2+}, Ba^{2+}). Die Tendenz zur Komplexbildung mit Be^{2+}-Ionen ist im Ge-

gensatz zum Parawolframat(Z) (Alter der Lösung 1 Tag), das mit Be^{2+} einen ausgeprägten Kurvenverlauf zeigt (vgl.S. 22), sehr gering und steigt dann vom Mg^{2+} zum Ba^{2+} allmählich an. Die Kurve mit Ba^{2+} geht durch ein ausgeprägtes Minnimum. Bei Titrationen mit den einwertigen Ionen des Li, Na, K, Rb und Ag steigt die Leitfähigkeit linear an; eine Ausnahme bildet nur das Cs^{+}, dessen Kurve bereits eine geringe Abweichung von der Gradlinigkeit erkennen läßt. Eine weniger starke Fähigkeit zur

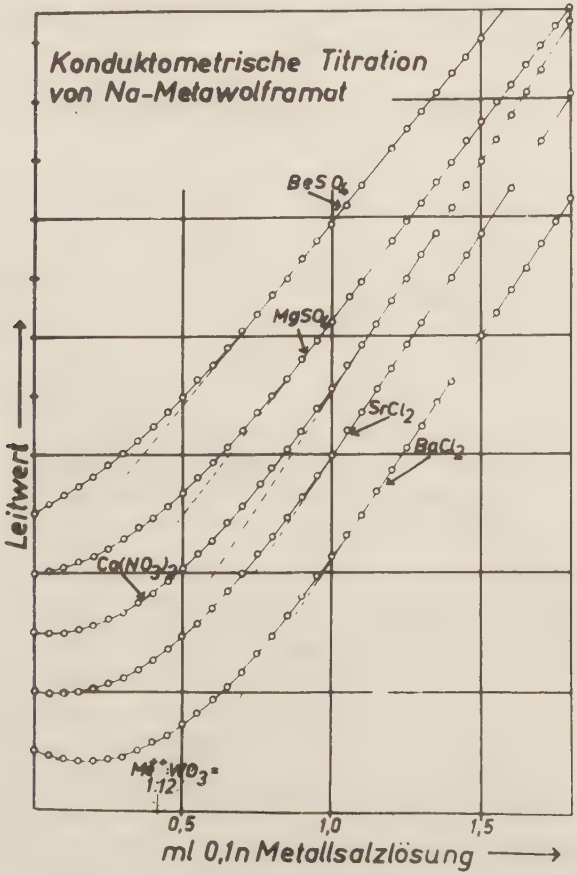

Abbildung 14

Komplexbildung mit dem echten Metawolframat besitzen die Ionen Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} und Ni^{2+}, deren Leitfähigkeitskurven den mit Mg^{2+} oder Ca^{2+} erhaltenen in Abbildung 14 gleichen. Leitfähigkeitskurven, die durch ein Minnimum gehen, werden bei Titrationen mit Al^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Nd^{3+} und Yb^{3+} erhalten, wie in Abbildung 15 am Beispiel der Titration von Na-Metawolframat (25 ml; 0,01 m an WO_3) mit 0,1 n $La(NO_3)_3$-Lösung gezeigt wird. Der Schnittpunkt der angelegten Geraden liegt jeweils etwa bei einem Molverhältnis Metallion : WO_3 = 1 : 12. pH-Änderungen treten während der Titrationen nicht auf.

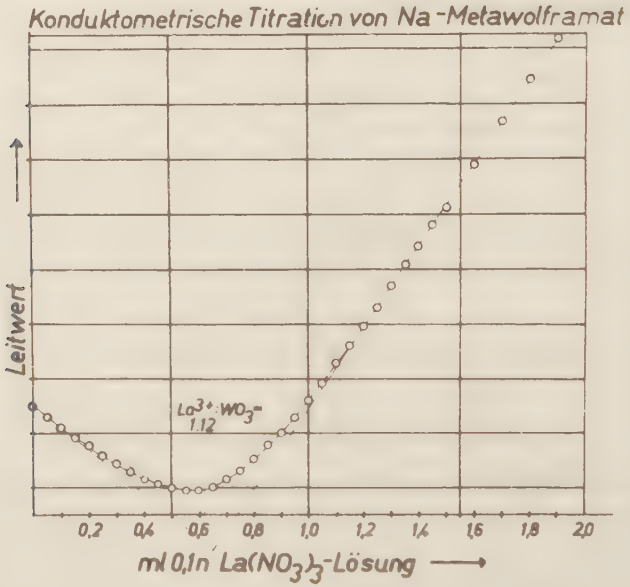

Abbildung 15

7. Metawolframsäure

Die freie Metawolframsäure ist ebenfalls noch zur Komplexbildung mit mehrwertigen Metallkationen fähig, wie aus Abbildung 16 hervorgeht, die den Leitfähigkeitsverlauf bei der Titration von Metawolframsäure (10 ml;

0,029 m an WO_3) mit Ba^{2+}- und La^{3+}-Ionen wiedergibt. Mit Co^{2+}-, Nd^{3+}- und Yb^{3+}-Ionen wird das gleiche Kurvenbild erhalten wie mit Ba^{2+}-Ionen. Die mit Al^{3+} und La^{3+} erhaltenen Kurven gehen jeweils durch ein Minnimum, die Schnittpunkte der angelegten Geraden liegen bei der Titration mit Al^{3+} etwa bei einem Molverhältnis Al^{3+} : WO_3=1:16 und beim La^{3+} bei 1:12.

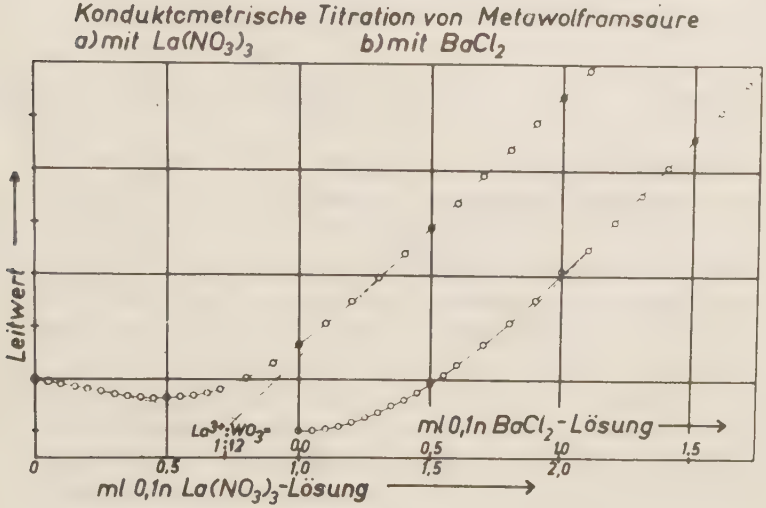

Abbildung 16

Bei Titrationen von echtem Metawolframat und von Metawolframsäure mit Phosphorsäure werden keine Abweichungen von einem gradlinigen Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet. Es findet offensichtlich keine Komplexbildung zwischen den fertig gebildeten Metawolframationen und der Phosphorsäure statt. Dies stimmt auch mit den Erfahrungen bei der Darstellung der Dodekawolframatophosphorsäure überein[41], die nur aus Na_2WO_4-Lösung und Salpetersäure in Gegenwart von Phosphationen bei pH 7 - 4 erhalten wird.

Der Äquivalenzpunkt der Metawolframsäure, einer starken Säure, die sechs mit NaOH titrierbare H^+- Ionen pro 12 WO_3 enthält, wird durch die Gegenwart von Metallionen nicht verändert; dies zeigten konduktometrische Titrationen der Metawolframsäure mit NaOH in Gegenwart von Cs^+-, Ca^{2+}-, Ba^{2+}-, La^{3+}-, Cu^{2+}-, Cd^{2+}- und Co^{2+}-Ionen.

V. Diskussion der Versuchsergebnisse

a. Verhalten der Parawolframat(A)-Lösungen

Den konduktometrischen Titrationen frisch hergestellter Parawolframat(A)-Lösungen mit Lösungen zwei- und dreiwertiger Kationen ist eine Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve bei Zugabe von 1 Kation auf ca. 6 W-Atome gemeinsam. Daraus muß gefolgert werden, daß das Parawolframat(A)-Ion, von dem bekannt ist, daß es ein Hexawolframation ist, mit diesen Kationen 1 : 1 - Komplexe bildet. Das Hexawolframation ist zweifellos um ein Vielfaches größer als die Kationen. Deshalb kann sich ein 1 : 1 - Komplex nur dann bilden, wenn das Kation im Zentrum des Hexawolframations aufgenommen werden kann. Dazu muß dieses Polyanion aber die Gestalt eines Ringes oder einer Hohlkugel haben. Da durch Kondensation von nur 6 WO_x-Gruppen kein hohlkugelförmiges Teilchen entstehen kann, ist die Tatsache, daß das Parawolframat(A) 1 : 1 - Komplexe mit Kationen bildet, ein indirekter Beweis für die Ringform dieses Polyanions.

Ein ringförmiger Bau des Parawolframat(A)-Ions wurde allerdings auch schon früher vermutet. So wurde bereits von Anderson [42] 1937 ein möglicher Bildungsmechanismus für das Parawolframat(A)-Ion diskutiert. Anderson nahm an, daß das Parawolframation aus 6 WO_6-Gruppen (Oktaedern) aufgebaut ist, die ringförmig und zwar jeweils über zwei gemeinsame O-Atome (Oktaederkanten) miteinander verbunden sind (Abb. 17). Das Parawolframation

müßte demnach die Zusammensetzung $H_7W_6O_{24}^{5-}$ haben, da zu dieser Struktur 24 Sauerstoffatome gehören.

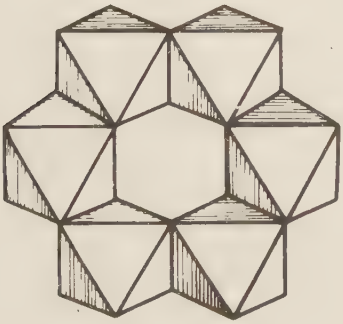

Abbildung 17

Gestützt wurde diese Strukturauffassung dadurch, daß 1:6 - Heteropolyverbindungen bekannt sind, die den so aufgebauten Hexawolframatring enthalten. So ist z.B. das Ammoniumhexawolframatonickelat isomorph mit dem Hexaammoniummolybdatotellurat[43], wie durch Röntgenuntersuchungen festgestellt wurde. Die Struktur des Hexamolybdatotellurats konnte von Evans[44] röntgenanalytisch aufgeklärt werden (Abb. 18).

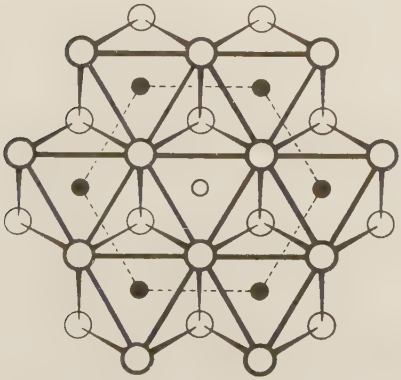

Abbildung 18

Nach den in jüngster Zeit durchgeführten Untersuchungen von Witte [45] ist es jedoch kaum möglich, daß das Parawolframat(A)-Ion die Zusammensetzung $H_7W_6O_{24}^{5-}$ hat. Durch Hydrolyse von Wolfram(VI)-säuretetraäthylester in Gegenwart von Piperidin ist es Witte erstmalig gelungen, ein kristallisiertes Parawolframat(A) darzustellen. Aus der Analyse dieses Pentapiperidiniumhexawolframats ergab sich die Zusammensetzung $(PipH)_5HW_6O_{21}$ bzw. $(PipH)_5H_3W_6O_{22}$. Eine genaue Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln war nicht möglich, da der Mehrgehalt eines Wassermolekuls bei dem hohen Molgewicht der Verbindung die Analysenwerte nur geringfügig verändert. Die Analysenwerte von Witte ließen sich aber in keiner Weise mit den Werten für die Verbindung $(PipH)_5H_7W_6O_{24}$ vereinbaren. Daß es sich bei dem Piperidiniumsalz von Witte tatsächlich um ein Parawolframat(A) handelt, läßt sich auch durch das Verhalten seiner wäßrigen Lösung gegenüber komplexbildenden Kationen beweisen. Die frisch hergestellte Lösung des Salzes

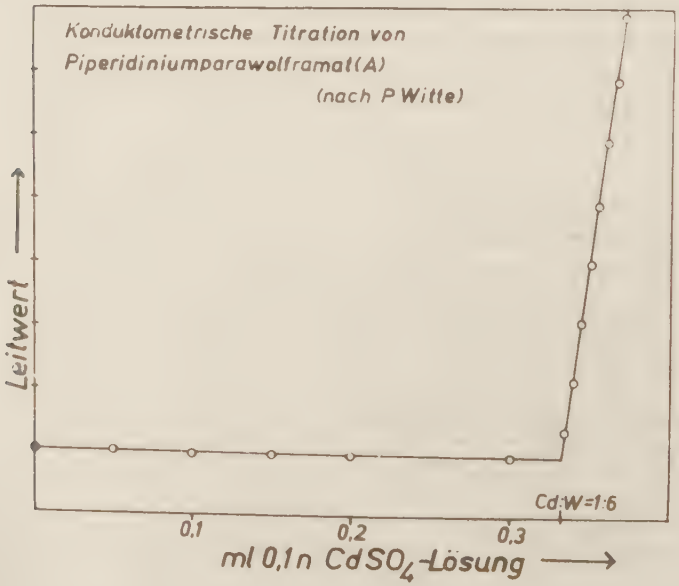

Abbildung 19

verhält sich bei der konduktometrischen Titration mit $CdSO_4$-Lösung ebenso wie die frisch angesäuerte Natriumwolframatlösung (7 H^+/ 6 WO_4^{2-}; vgl. Abb. 19).

Da durch Kondensation von sechs WO_6-Oktaedern kein ringförmiges Hexawolframation gebildet werden kann, das weniger als 24 O-Atome besitzt, und da andererseits durch die Komplexbildungsreaktionen bewiesen wird, daß das Parawolframat(A)-Ion ringförmig gebaut ist, muß vermutet werden, daß am Aufbau des Parawolframat(A)-Ions neben WO_6-Oktaedern auch WO_4-Tetraeder beteiligt sind. Genaue Angaben über seine Struktur lassen sich natürlich noch nicht machen.

Beim Altern einer Parawolframat(A)-Lösung verändern sich die Polyanionen. Eine wenige Stunden gealterte Parawolframat(A)-Lösung verhält sich gegenüber komplexbildenden Kationen ebenso wie eine 24 Stunden gealterte Parawolframat(Z)-Lösung. Diese Tatsache beweist erneut, daß zwischen den beiden Polyanionen ein Gleichgewicht besteht. Die Frage, ob bei dem Übergang vom Parawolframat(A) zum Parawolframat(Z) ein definiertes Zwischenprodukt, nämlich das auf Seite 8 erwähnte Parawolframat(B)-Ion auftritt, läßt sich auf Grund der Komplexbildungsuntersuchungen nicht beantworten.

Bei sehr langer Alterung verändern sich sowohl Parawolframat(A)- als auch Parawolframat(Z)-Lösungen erneut. Sie zeigen gegenüber Komplexbildnern ein ähnliches Verhalten wie die Lösungen des sog. echten Metawolframates. Damit wird das Ergebnis von Kubens[22] bestätigt, der festgestellt hat, daß Parawolframationen im Verlaufe längerer Zeit unter Bildung von Monowolframat- und echten Metawolframationen aufgespalten werden.

Allgemein läßt sich sagen, daß Hexawolframationen nicht so stabile Komplexverbindungen bilden wie das Hexamolybdation z.B. mit Al^{3+}. Die Richtungsänderungen in den Leitfähigkeitsdiagrammen sind nicht so ausgeprägt wie bei der Titration von Molybdatlösungen. Während das

Hexamolybdation besonders stabile Komplexe mit Ionen bildet, die einen Radius von 0,51 bis 0,56 Å haben (J^{7+}, Ts^{6+}, Al^{3+}), reagiert das Hexawolframation vornehmlich mit größeren Kationen. Da das W^{6+} selbst praktisch den gleichen Ionenradius hat wie das Mo^{6+}, deutet auch dies darauf hin, daß das Hexawolframation anders aufgebaut ist als das Hexamolybdation, von dem angenommen wird, daß es der Anderson-Struktur entsprechend aufgebaut sein kann.[x)]

b. Parawolframat(Z)-Lösungen

Bei der Zugabe einer Metallsalzlösung zu einer frisch hergestellten Lösung eines aus Wasser kristallisierten Parawolframats (Parawolframat Z-Lösung) steigt die Leitfähigkeit sofort an. Die Leitfähigkeitskurve ist allerdings nicht streng linear. Oberhalb einer bestimmten Metallionenkonzentration nimmt die Leitfähigkeit vorübergehend weniger stark zu, so daß eine S-förmige Kurve resultiert. Dieser Kurvenverlauf läßt vermuten, daß bei höherer Metallionenkonzentration eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Kation und dem Parawolframat(Z)-Ion besteht. Ein zentraler Einbau des Kations in das Polyanion findet aber offensichtlich nicht statt. Das ist auch kaum möglich, da anzunehmen ist, daß das Parawolframat(Z)-Ion in Lösung sehr ähnlich aufgebaut ist wie das Anion des kristallisierten Natriumparawolframats. Dieses Polyanion hat jedoch keinen zentralen Hohlraum (obwohl das Oktaedermodell, Abbildung 1, Seite 6, einen solchen vortäuscht. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die Ecklagen der Oktaeder mit Sauerstoffatomen besetzt[(21)] sind). Eine besonders starke Wechselwirkung zeigt das Parawolframat(Z)-Ion mit dreiwertigen Ionen, z.B. mit Al^{3+}. Erst nach Zugabe von ca. 2 Al^{3+} auf 12 W-Atome mündet die Leitfähigkeitskurve in die Elektrolytüberschußgerade ein. Danach scheint das Parawolfra-

---

x) Es gibt zwei verschieden strukturierte Hexamolybdationen der wahrscheinlichen Zusammensetzung $H_6Mo_6O_{24}^{6-}$ und $H_3Mo_6O_{21}^{3-}$

mat(Z)-Ion mehr als ein Al^{3+} komplex binden zu können. Es besteht die Möglichkeit, daß sich die Metallionen außen an das Polyanion anlagern. In diesem Zusammenhang sei auf die Vorstellung von G. Burgmann[46] über den Aufbau der 1-Phosphor-3-Wolframate verwiesen. G. Burgmann nimmt auf Grund kryoskopischer Messungen an, daß in frisch hergestellten Lösungen eines 1-Phosphor-3-Wolframats Anionen vorhanden sind, die 12 W-Atome und 4 P-Atome enthalten, und formuliert diese Heteropolyanionen als Dodekawolframationen, die jeweils mit 4 PO_4^{3-} über gemeinsame O-Atome kondensiert sind.

c. Rezente Metawolframatlösungen

Bei den konduktometrischen Titrationen von durch Ansäuern hergestellten Metawolframatlösungen ($9H^+/6\ WO_4^{2-}$) mit Metallsalzlösungen beobachtet man einen linearen Anstieg der Leitfähigkeit. Obwohl es sicher ist, daß diese rezenten Metawolframatlösungen ebenso wie Parawolframat(A)-Lösungen sechsfach aggregierte Polyanionen enthalten, besteht ein grundsätzlicher Unterschied in ihrem Verhalten gegenüber Kationen. Daraus geht hervor, daß das sog. Pseudometawolframation nicht einfach ein protoniertes Parawolframat(A)-Ion darstellen kann, es muß sich strukturell von diesem Polyanion unterscheiden.

Sehr bemerkenswert ist ferner das Verhalten rezenter Metawolframatlösungen gegenüber Phosphorsäure. Ganz frisch bereitete Lösungen zeigen eine deutliche Reaktion mi Phosphorsäure, nicht aber Lösungen, die einige Stunden gealtert sind. Dadurch wird bewiesen, daß sich die Lösungen innerhalb der ersten Stunden verändern, und die in letzter Zeit mehrfach angezweifelte[21] Behauptung von G. Jander und Krüerke[30] bestätigt, daß sich das Pseudometawolframation über ein Zwischenprodukt, das Metawolframat(A)-Ion, bildet. Sicher ist aber, daß schon das Metawolframat(A)-Ion eine andere Struktur besitzt als das Parawolframat(A)-Ion. Eine Komplexbildung

mit Kationen, wie sie eine Parawolframat(A)-Lösung zeigt, tritt auch in ganz frisch durch Ansäuern von Monowolframatlösung hergestellten Metawolframatlösung nicht auf.

d. Das Verhalten von sog. echten Metawolframaten und von freier Metawolframsäure

Das "echte Metawolframation" zeigt ebenso wie die freie Metawolframsäure eine sehr starke Tendenz zur Komplexbildung mit den verschiedensten Kationen. Die Stärke der Komplexbildung steigt mit der Ladung des Kations und hängt stark von seinem Ionenradius ab. Diese Abhängigkeit beweist, daß das Kation im Zentrum des Polyanions eingebaut wird. Erstaunlich ist es, daß Phosphorsäure und $H_2PO_4^-$ keine Reaktion mit Metawolframaten und mit Metawolframsäure geben. Während das Dekavanadation imstande ist, hydratisierte Kationen zu binden, besitzt das Metawolframation offenbar einen so kleinen Hohlraum, daß nur ein freies Kation eindringen kann. Selbst ein Phosphation, das viel kleiner ist als ein hydratisiertes Kation, ist offenbar nicht mehr in der Lage, mit einem Metawolframation zu reagieren. Das Dodekawolframatophosphation, das sicher sehr ähnlich aufgebaut ist wie das Metawolframation, bildet sich nicht durch Reaktion des Metawolframations mit H_3PO_4 in wäßriger Lösung, sondern nur beim Ansäuern einer phosphathaltigen Monowolframatlösung. Hierin unterscheidet sich eine Metawolframatlösung sehr stark von einer Metamolybdatlösung.

Bei der Komplexbildung des Metawolframations mit Kationen muß man annehmen, daß die Hydrathülle des Kations beim Eindringen in das Polyanion sukzessiv abgestreift wird. Es ist dann auch nicht zu erwarten, daß die Metawolframatokomplexe so wie die Einschlußkomplexe der Dekavanadate höherbasische Salze bilden können. Tatsäch-

lich wird auch die Titration von freier Metawolframsäure mit Lauge durch die Anwesenheit von Metallsalzen nicht beeinflußt, während bei der Titration von freier Dekavanadinsäure in Gegenwart von Metallsalzen zusätzliche Äquivalenzpunkte auftreten[5,6].

e. Zum Mechanismus der Komplexbildung in Lösung

Nach der Formulierung von Chr. Thieme[4] sind bei der Bildung einer Heteroplyverbindung in Lösung zwei prinzipiell verschiedene Chemismen denkbar:

1. Die Heterosäure reagiert mit Monomeren oder kleineren Isopolyanionen und schafft sich aus ihnen eine zusammenhängende Hülle.
2. Die Heterosäure wandert in das bereits vollständig ausgebildete Isopolyanion hinein.

Besonders interessant ist die Untersuchung von Komplexen, die nachweislich nach dem zweiten Bildungsmechanismus entstehen, denn in diesem Falle lassen sich aus der Zusammensetzung der Heteropolyverbindung Schlüsse auf die Zusammensetzung und in günstigen Fällen auf die Gestalt der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Isopolyanionen ziehen.

Bei den hier untersuchten Komplexbildungsreaktionen ist klar zu erkennen, daß die Komplexbildner direkt mit den in der Lösung vorhandenen Isopolywolframationen reagiert haben müssen. Andernfalls wäre nicht zu verstehen, warum sich Lösungen, die sich weder in ihrer Konzentration an Wolfram noch in ihrem pH-Wert unterscheiden, gegenüber Komplexbildnern verschieden verhalten sollten, wie es einerseits bei den Metawolframaten(A), den Pseudometawolframaten und den echten Metawolframaten und andererseits bei den Parawolframaten(A) und den lange gealterten Parawolframaten beobachtet wurde. Auch der geringe Unterschied im pH-Wert zwischen den Parawolfra-

mat(A)- und Parawolframat(Z)-Lösungen kann nicht der Grund für das so verschiedenartige Verhalten sein.

Anders ist der Mechanismus bei der Bildung des Dodekawolframatophosphations. Diese Heteropolyverbindung bildet sich offensichtlich dadurch, daß das Phosphation mit HWO_4^- kondensiert und sich so allmählich zum Polyanion aufbaut.

Abschließend muß festgestellt werden, daß auf Grund der vorliegenden Ergebnisse allein noch keine genauen Aussagen über die Komplexe der Isopolywolframate mit Kationen gemacht werden können. Erst durch Kombination der durch Anwendung weiterer Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse wird es möglich sein, einen tieferen Einblick in das Verhalten dieser Verbindungen zu gewinnen.

VI. Zusammenfassung

Wäßrige Lösungen der verschiedenen Para- und Metawolframate wurden konduktometrisch und potentiometrisch mit Salzlösungen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle titriert, um festzustellen, ob die Isopolywolframationen zur Bildung von Komplexen in Lösung fähig sind.

Aus der Beobachtung, daß bei den konduktometrischen Titrationen der durch Ansäuern von Monowolframatlösungen hergestellten Parawolframat(A)-Lösungen mit zwei- und dreiwertigen Kationen eine Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve bei Zugabe von 1 Kation auf ca. 6 Wolframatome auftritt, kann gefolgert werden, daß das hexamere Parawolframat(A)-Ion 1:1-Komplexe bildet, bei denen sich das Kation im Zentrum des Hexawolframations befindet.

Bei Zugabe einer Metallsalzlösung zu einer frisch hergestellten Lösung des aus Wasser kristallisierten Parawolframat(Z) findet offenbar erst bei höherer Metallionenkonzentration zwischen dem Kation und dem Parawolframat(Z)-Ion eine schwache Wechselwirkung statt. Ein zentraler Einbau der Kationen in das dodekamere Parawolframat(Z) erfolgt dabei offensichtlich nicht. Erst nach mindestens 24stündiger Alterung der Parawolframat(Z)-Lösungen erhält man mit diesen ähnliche Leitfähigkeitskurven wie mit Parawolframat(A). Die Leitfähigkeitskurven schneiden dann bei Zugabe von ca. 1 Kation pro 6 W-Atome die Elektrolytüberschußgerade. Dadurch wird das Bestehen eines reversiblen Gleichgewichtes zwischen dem Parawolframaten (A) und (Z) nochmals bestätigt. Auch die früher bei der Alterung von Parawolframatlösungen beobachtete Aufspaltung in Mono- und Metawolframat kann in den Veränderungen der Leitfähigkeitskurven gealterter Parawolframat(Z)-Lösungen festgestellt werden.

Bei durch Ansäuern von Monowolframat hergestellten Lösungen der Azidität 9 H^+/ 6 WO_4^{2-} wird keine Komplexbildung mit Kationen beobachtet, und zwar weder bei den ganz frisch hergestellten Metawolframat(A)-Lösungen noch

bei den einige Stunden gealterten Pseudometawolframatlösungen. Dagegen zeigen Metawolframat(A)-Lösungen, nicht aber Pseudometawolframatlösungen, eine deutliche Reaktion mit Phosphorsäure.

Lösungen des kristallisierten "echten" Metawolframats sowie der freien Metawolframsäure zeigen eine starke Tendenz zur Komplexbildung mit Kationen. Auf Grund der Stärke der Komplexbildung, die mit steigender Ladung des Kations zunimmt und offensichtlich vom Ionenradius des Kations abhängt, muß angenommen werden, daß das Kation, vermutlich unter Verlust seiner Hydrathülle, in das Zentrum des Polyanions eingebaut wird.

Bei den untersuchten Komplexbildungsreaktionen reagiert das komplexbildende Kation direkt mit den in Lösung vorhandenen Isopolywolframationen, während das Dodekawolframatophosphation offensichtlich durch Kondensation des Phosphations mit HWO_4^- allmählich zum Polyanion aufgebaut wird.

VII Literaturverzeichnis

(1) G. Jander, K. F. Jahr
Kolloid-Beihefte 41, 35 (1934)

(2) L. Schoepp
Dissertation Technische Universität Berlin (1960)

(3) J. Byé
Ann. Chimie 20, 428 (1945)

(4) Ch. Thieme
Dissertation Freie Universität Berlin (1962)

(5) K. F. Jahr, J. Fuchs, F. Preuss
Chem. Ber. 96, 556 (1963)

(6) J. Fuchs
Dissertation Freie Universität Berlin (1960)

(7) K. F. Jahr
Angew. Chem. 76, 236 (1964)

(8) M. Dilla
Diplomarbeit Freie Universität Berlin (1962)

(9) I. Lindqvist
Acta crystallogr. (Copenhagen) 5, 667 (1952)

(10) M. L. Freedman
J. Amer. chem. Soc. 80, 2072 (1958)

(11) W. Reich
Dissertation Freie Universität Berlin (1960)

(12) P. Souchay
Ann. Chimie 18, 61 (1943)
Ann. Chimie 18, 169 (1943)

(13) S. Dehmlow
Diplomarbeit Freie Universität Berlin (1959)

(14) C. Scheibler
J. pr. Chem. 83, 273 (1861)

(15) M. Margueritte
Ann. Chim. Phys. 3 17, 477 (1846)

(16) J. F. Keggin
Nature (London) 131, 908 (1933)
Nature (London) 132, 351 (1933)
Proc. Roy. Soc. (London) (A) 144, 75 (1934)

(17) J. W. Illingworth, J. F. Keggin
J. chem. Soc. (London) 1935, 575

(18) R. Signer, H. Gross
Helv. chim. Acta 17, 1076 (1934)

(19) K. F. Jahr
Naturwiss. 29, 528 (1941)

(20) G. Ewald
Diplomarbeit Humboldt-Universität Berlin (1951)

(21) D. L. Kepert
Progress in Inorganic Chemistry, Bd IV, 199, London (1962)

(22) R. Kubens
Dissertation Humboldt-Universität Berlin (1952)

(23) R. Haberecht
Dissertation Technische Universität Berlin (1955)

(24) I. Hapke
Dissertation Technische Universität Berlin (1955)

(25) H. Ressel
Dissertation Technische Universität Berlin (1961)

(26) Y. Sasaki
Acta chem. scand. 15, 175 (1961)

(27) L. G. Sillén
Acta chem. scand. 8, 299, 318 (1954)

(28) G. Schwarzenbach, G. Geier, J. Littler
Helv. chim. Acta 45, 2601 (1962)

(29) G. Geier
Dissertation Eidgenöss.Techn.Hochschule Zürich(1962)

(30) G. Jander, U. Krüerke
Z. anorg. allg. Chem. 265, 244 (1951)

(31) P. Souchay
Ann. Chimie 18, 73 (1943)

(32) M. Kaukewitsch
Diplomarbeit Technische Universität Berlin (1956)

(33) G. Jander, F. Exner
Z. phys. Chem. Abt. A 187, 149 (1940)
Z. phys. Chem. Abt. A 190, 195 (1942)

(34) O. Glemser, W. Holznagel
Angew. Chem. 72, 918 (1960)

(35) O. Glemser, W. Holznagel
Angew. Chem. 74, 256 (1962)

(36) R. Ripan, C. Pristavu
Acta Chim. Acad. Sci. Hungarica 16, 83 (1958)

(37) R. Haberecht
Diplomarbeit Technische Universität Berlin (1953)

W. Reich
Diplomarbeit Freie Universität Berlin (1957)

(38) F. Hahn, K. Vieweg
Z. anal. Chem. 71, 122 (1927)

(39) R. Přibil
Komplexometrie Bd.I, Berlin (1960)

(40) G. Schwarzenbach, H. Flaschka
Komplexone (1955)

(41) G. Jander, H. Banthien
Z. anorg. allg. Chem. 229, 129 (1936)

(42) J.S. Anderson
Nature (London) 140, 850 (1937)

(43) Nach D. L. Kepert
Progress in Inorganic Chemistry,Bd. IV, 199-294:
L.C.W. Baker
Advances in the Chemistry of Coordination Compounds,
New York (1961)
U. C. Agarwala, L. C. W. Baker
Abstracts of papers presented before Div.Inorg.Chem.,
Amer.Chem.Soc.Nat.Meeting,Cleveland (1960), 16M
U. C. Agarwala, L. C. W. Baker, K. Eriks
ibid. 17M

(44) H. T. Evans
J. Amer. chem. Soc. 70, 1291 (1948)

(45) K.F. Jahr, J. Fuchs, P. Witte
Angew. Chem. 76, 581 (1964)

P. Witte
Dissertation Freie Universität Berlin (1964)

(46) G. Burgmann
Dissertation Technische Universität Berlin (1959)

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1961 bis November 1963 am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr.K.F. Jahr durchgeführt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr.K.F. Jahr möchte ich für sein ständiges Interesse und seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.
Auch Herrn Dr.J. Fuchs danke ich für viele wertvolle Anregungen und Hinweise.

Lebenslauf

Am 4. Juni 1930 wurde ich, Peter Detlef Scharner, als Sohn des Graphikers Wilhelm Scharner und seiner Ehefrau Dorothea, geborene Prell, in Berlin geboren. Von 1936 bis 1940 besuchte ich die Volksschulen in Berlin-Karow und Berlin-Zehlendorf und anschließend die Schadow-Schule in Berlin-Zehlendorf, in der ich am 1. Juni 1949 die Reifeprüfung bestand.

Am 13. Oktober 1949 wurde ich zum Chemiestudium an der Freien Universität Berlin zugelassen, legte am 28. Mai 1952 die Diplomvorprüfung und am 28. Mai 1960 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab.

Am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin habe ich bei Herrn Professor Dr.K.F. Jahr meine Diplomarbeit über "Untersuchungen an Metawolframaten in wäßriger Lösung" angefertigt. Im März 1961 begann ich unter der Leitung von Professor Dr.K.F.Jahr mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Broser, Hiller, Jahr, Kohler, Lassen, Lautsch, Lorenz, Mehnert, Plieth, Riemschneider, Richter, G. Schenck, P.W. Schenk, Schulze, Stranski, Ueberreiter und Vetter.